N° d'ordre :

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

SUR

LA FORMATION DE L'ASPIRINE

(Acide Acétylsalicylique)

RÉSUMÉ DU MÉMOIRE

PRÉSENTÉ A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ALGER POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES

(Chimie-Physique)

PAR

M^lle^ MARGUERITE CHAMPEIL

Fait au Laboratoire de M. MULLER

Jury d'Examen.... MM. MULLER, *Président.*
POUGET.
FOIX.

ALGER
TYPOGRAPHIE ADOLPHE JOURDAN
IMPRIMEUR-LIBRAIRE-ÉDITEUR
PLACE DU GOUVERNEMENT

1916

N° d'ordre :

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

SUR

LA FORMATION DE L'ASPIRINE

(Acide Acétylsalicylique)

RÉSUMÉ DU MÉMOIRE

PRÉSENTÉ A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ALGER POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES

(Chimie - Physique)

PAR

M^lle^ MARGUERITE CHAMPEIL

Fait au Laboratoire de M. MULLER

Jury d'Examen.... MM. MULLER, *Président.*
POUGET.
FOIX.

ALGER
TYPOGRAPHIE ADOLPHE JOURDAN
IMPRIMEUR-LIBRAIRE-ÉDITEUR
PLACE DU GOUVERNEMENT

1916

FACULTÉ DES SCIENCES D'ALGER

MM.	FICHEUR.....	*Doyen.*
	MULLER.....	*Assesseur.*
	THEVENET.....	*Directeur honoraire*

Professeurs

MM.	CARRUS.....	*Mathématiques*
	GONNESSIAT.....	*Astronomie.*
	THOMAS.....	*Physique.*
	MULLER.....	*Chimie*
	POUGET.....	*Chimie appliquée.*
	VIGUIER.....	*Zoologie.*
	MAIRE.....	*Botanique.*
	FICHEUR.....	*Géologie et Minéralogie.*
	BRIVES.....	*Minéralogie appliquée.*
	BOUNHIOL.....	*Zoologie appliquée.*
	FLAMAND.....	*Géographie physique du Sahara*

Cours complémentaires

MM.	VERAIN.....	*Physique industrielle.*
	SEURAT.....	*Zoologie (P. C. N.).*

Conférences

MM.	FOIX.....	*Chimie (P. C. N.)*
	NICOLAS.....	*Botanique*

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

SUR

LA FORMATION DE L'ASPIRINE (Acide Acétylsalicylique)

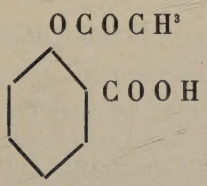
Mon but, en entreprenant cette étude, a été de continuer, en les modifiant et en les complétant, des déterminations, déjà commencées sur le même sujet, à l'Université d'Athènes, par MM. Tsakalotos et Horsch (1).

J'exposerai d'abord les méthodes suivies dans mes expériences, puis j'indiquerai les résultats obtenus et la conclusion.

I

Formation de l'Aspirine

L'aspirine



est un éther phénolique acide ; cet éther peut s'obtenir par action de l'acide salicylique sur l'anhydride acétique :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} > O = C^6H^4 < \begin{matrix} OCOCH^3 \\ COOH \end{matrix} + CH^3COOH$$

La réaction se fait vers 50°, en vase clos, en traitant une molécule d'acide par un excès d'anhydride qu'on élimine ensuite par l'eau.

L'aspirine est un corps cristallisé, peu soluble dans l'eau, soluble dans le benzène, d'une saveur acide désagréable, fondant vers 118°,

(1) *Bulletin de la Société chimique de France*, 4e série, t. XVII, p. 186 (année 1915).

avec décomposition partielle en anhydride acétique et acide salicylsalicylique :

$$2\,C^6H^4 < \begin{matrix} COCH^3 \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} > O + C^6H^4 < \begin{matrix} OCOC^6H^4OH \\ COOH \end{matrix}$$

J'ai du reste observé que cette décomposition commence déjà à se produire vers 50°.

Comme mes expériences avaient surtout pour objet de déterminer la vitesse de formation de l'aspirine par réaction de l'acide salicylique sur l'anhydride acétique, il m'a fallu effectuer cette réaction en milieu dilué, afin de pouvoir appliquer l'expression mathématique qui convient aux systèmes dilués homogènes. J'ai donc effectué mes réactions en milieu benzénique, la benzine étant un corps non ionisant et qui n'a qu'une action dissolvante sur les corps mis en présence et leurs produits de réaction.

II

Réaction de l'Acide salicylique sur l'Anhydride acétique en milieu benzénique

Après avoir préparé de l'acide salicylique et de l'anhydride acétique purs et avoir bien purifié la benzine qui devait me servir de dissolvant, j'ai préparé une solution d'acide salicylique titrant $2^{cc},701$ BaO $\frac{N}{10}$ sur 9^{cc}, 970 à 20°,5 et une solution d'anhydride acétique titrant $5^{cc},495$ BaO $\frac{N}{10}$ sur $5^{cc},004$ à 14°,5 (1). En mélangeant les volumes indiqués de ces deux solutions, on avait ainsi un mélange, qui, pour une molécule d'acide salicylique contenait $1^{mol},0172$ d'anhydride acétique. Comme on n'a pas toujours pu s'astreindre à maintenir les solutions aux mêmes températures, le rapport moléculaire précédent n'a pas été le même dans toutes les expériences, mais ce rapport, ou, d'une façon plus précise, l'excès moléculaire

(1) Toutes les mesures de volume ont été faites à l'aide de pipettes ou de burettes à sections étroites qui avaient été préalablement jaugées exactement.

d'anhydride acétique, a, dans toutes les expériences, été déterminé exactement.

Pour chercher expérimentalement la loi de la vitesse de réaction dont il s'agit, c'est-à-dire la variation du coefficient de réaction avec le temps, à température constante et à volume constant, on a fait trois séries de déterminations aux températures moyennes de 14°,3, 30°,7 et 50°,4 déterminées à l'aide d'un thermomètre étalon. Toutes les réactions ont été effectuées à l'obscurité. Pour les expériences faites à 14°,3, on a utilisé la chambre noire du laboratoire dont la température est restée comprise entre 14°,2 et 14°,4 ; le chauffage à 30°,7 et à 50°,4 a été effectué dans un thermostat à régulateur de température au mercure et toluène muni d'un petit frappeur indiqué par M. Muller (1). Comme vases à réaction, on se servait généralement de petits flacons à bouchons légèrement vaselinés ; cependant, pour la température de 50°,4, on a fait quelques déterminations en tubes scellés.

D'après l'équation de la réaction, on voit que l'éthérification totale de l'acide salicylique correspond à une diminution de 1/3 du titre acide primitif : d'où il est facile de déduire le coefficient de réaction au bout du temps t quand on connaît le titre initial et le titre final au bout de ce temps. Mais par suite d'une très légère saponification de l'éther et de son sel barytique par l'eau pendant la durée du titrage, il a été nécessaire de corriger les titres finals en employant un terme correctif trouvé expérimentalement ; ce terme a du reste toujours été inférieur au millième du titre à corriger. En opérant les titrages à l'aide d'une liqueur de baryte dont le coefficient deci-normal a été déterminé plusieurs fois, pendant la durée des expériences, et en se servant de la phenol-phtaléine comme indicateur, on a ainsi pu déterminer assez exactement ces titres finals, car tant que les solutions contenaient des acides libres, vers la fin des titrages, l'addition d'une fraction de goutte de liqueur de baryte donnait, après agitation, une solution rouge qui se décolorait de suite au bout de quelques secondes, en agitant fortement les mélanges ; mais dès que ces derniers ne renfermaient plus d'acides libres, la décoloration demandait un temps beaucoup plus long.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de France*, 4e série, t. IX, p. 183 (année 1911).

Pour les expériences faites à 30°,7 et à 50°,4 une autre correction que celle des titrages, dont il vient d'être question, a encore été nécessaire. Cette correction est relative à la durée des expériences. Entre le moment de la préparation des mélanges et celui de l'immersion des flacons ou des tubes scellés dans l'eau du thermostat il s'écoulait environ 8 minutes et cette durée équivalait à 2 minutes à la température de 30° et à $0^m,5$ à 50° ; de plus au sortir du thermostat, le refroidissement des vases que l'on plongeait dans l'eau froide demandait quelques instants : on a, pour ces raisons, augmenté de 3 minutes les durées réelles de chauffage au thermostat, pour les expériences faites à 30°,7, et d'une minute, celles relatives à 50°,4.

III

Résultats

La réaction étudiée est une réaction bimoléculaire non limitée. En désignant par c la constante de vitesse au temps t, où le coefficient de réaction est x, par α l'excès moléculaire d'anhydride acétique ajouté et par V le volume du système à la température considérée, on a donc :

$$(1) \qquad -\frac{d}{dt}\left(\frac{1-x}{V}+\frac{1-x+\alpha}{V}\right)=c\,\frac{1-x}{V}\cdot\frac{1-x+\alpha}{V},$$

équation qui exprime que la diminution infiniment petite de la somme des concentrations moléculaires des corps réagissant pendant le temps dt, à l'époque t, est proportionnelle au produit de ces concentrations.

L'équation précédente peut s'écrire :

$$(2) \qquad \frac{dx}{dt}=\frac{c}{2V}(1-x)(1-x+\alpha)$$

L'intégration de cette équation donne, en remarquant qu'on a $x=0$, pour $t=0$, ce qui fixe la constante d'intégration :

$$(3) \qquad \log\frac{1-x+\alpha}{(1-x)(1+\alpha)}=0,4343\,\frac{c}{2V}\,\alpha\,t$$

Dans cette expression log. désigne le logarithme vulgaire, 0,4343 étant le module de passage des logarithmes népériens aux logarithmes vulgaires.

Voici maintenant les résultats des trois séries d'expériences faites à 14°,3, 30°,7 et 50°,4. Sur les tableaux suivants, les valeurs calculées des coefficients de réaction sont relatives, en ce qui concerne chaque série, à une constante de vitesse moyenne déduite de l'ensemble des expériences faites à la température considérée, sauf en ce qui concerne la série de 50°,4 où l'on n'a pas tenu compte, pour déterminer la constante à cette température, des trois dernières expériences.

L'acidité initiale des mélanges et l'acidité finale, corrigée comme il a été dit, est exprimée en centimètres cubes de liqueur decinormale de baryte ; il en est de même en ce qui concerne « *l'acidité salicylique* », c'est-à-dire l'acidité qui correspond à l'acide salicylique dans le mélange, au commencement de la récation. Le volume moléculaire gramme des systèmes est le volume, exprimé en litres, occupé par une molécule d'acide salicylique, à la température des expériences. Pour déterminer ce volume, on a tenu compte de la petite quantité de vapeur de benzène qui se trouvait dans l'atmosphère libre des flacons ou tubes.

Enfin, en ce qui concerne le temps, on a adopté pour unité l'heure et les fractions décimales de l'heure.

EXPÉRIENCES A 14°, 3

TEMPS t (heures)	ACIDITÉ initiale	ACIDITÉ finale	Acidité salicyl.	COEFF. de RÉACT. trouvé	COEFF. de RÉACT. calculé	VOL. mol. gr. V (lit.)	VALEUR de α	VALEUR DE $\frac{1}{t}\log\frac{1+\alpha-x}{(1-x)(1+\alpha)}$
22h8	8cc196	6cc670	2cc701	0.565	0 543	55l 44	0.0172	0.000413
46.8	8.196	6.315	2.701	0.696	0.710	55.44	0.0172	0.000354
70.6	8.196	6.031	2.701	0.802	0.790	55.44	0.0172	0.000407
93.8	8.196	5.975	2.701	0.822	0.833	55.44	0.0172	0.000347
142 1	8.196	5.815	2.701	0.882	0.886	55.44	0.0172	0.000363
185.6	8.196	5.743	2 701	0.908	0.913	55.44	0.0172	0.000362
286.2	8.196	5.631	2.701	0.950	0.945	55 44	0.0172	0.000418
909.7	8.196	5.537	2.701	0.985	0.986	55.44	0.0172	0.000347

EXPÉRIENCES A 30°, 7

TEMPS t (heures)	ACIDITÉ initiale	ACIDITÉ finale	Acidité salicyl.	Coeff. de Réact. trouvé	Coeff. de Réact. calculé	VOL. mol. gr V (lit.)	Valeur de α	VALEUR DE $\frac{1}{t}\log\frac{1+\alpha-x}{(1-x)(1+\alpha)}$
6h05	8cc196	6cc667	2cc701	0.566	0.577	56l 24	0.0172	0.00158
14.05	8.196	6.111	2.701	0.772	0.762	56.24	0.0172	0.00172
18.05	8.196	6.004	2.701	0.812	0.806	56.24	0.0172	0.00170
24 05	8.189	5.938	2.701	0.833	0.847	56.24	0.0159	0.00136
40.05	8.185	5.758	2.701	0 899	0.905	56.24	0 0152	0.00136
48.09	8.189	5.672	2.701	0.932	0.920	56.24	0.0159	0 00175
72.05	8.189	5.640	2.701	0.944	0.948	56.24	0.0159	0 00141

EXPÉRIENCES A 50°, 4

TEMPS t (heures)	ACIDITÉ initiale	ACIDITÉ finale	Acidité salicyl.	Coeff. de Réact. trouvé	Coeff. de Réact. calculé	VOL. mol. gr. V (lit.)	Valeur de α	VALEUR DE $\frac{1}{t}\log\frac{1+\alpha-x}{(1-x)(1+\alpha)}$
1h00	8cc190	6cc778	2cc701	0.523	0.510	57l 56	0.0161	0.00746
1.00	8.179	6.805	2.698	0.509	0.510	57.72	0 0155	0.00683
2 50	8.190	6.256	2.701	0.716	0.725	57.56	0.0161	0.00679
4.05	8.182	6.031	2.698	0.797	0.812	57.54	0.0161	0.00646
5.98	8.182	5 824	2.700	0.873	0.860	57.51	0.0154	0.00719
6.00	8.179	5.827	2 698	0 872	0.866	57.72	0.0155	0.00712
8.00	8.190	5.768	2.701	0.897	0.898	57.56	0.0161	0.00698
24.00	8.191	5.777	2.701	0.894	»	57.56	0.0163	0.00236
48.00	8.191	5.813	2.701	0 880	0.987	57.56	0.0163	0.00101
72 05	8.179	5.830	2.698	0.871	»	57.72	0.0155	0.00059

L'inspection des tableaux précédents montre que la concordance entre les coefficients de réaction trouvés et calculés est, en général, satisfaisante : ce qui justifie l'exactitude des expressions qui ont servi à obtenir les nombres trouvés et montre, par conséquent, que la relation étudiée est bien une réaction bimoléculaire, non limitée, se produisant dans des conditions normales.

En ce qui concerne les expériences faites à 50°,4, on voit que la valeur de l'expression :

$$\frac{1}{t} \log \frac{1+\alpha-x}{(1-x)(1+\alpha)}$$

reste sensiblement constante jusqu'à ce que le coefficient de réaction atteigne une valeur voisine de 0,9, après 8 heures de chauffage. Mais en prolongeant ensuite la durée du chauffage, le coefficient de réaction, calculé d'après la perte d'acidité des systèmes, loin d'augmenter, diminue, et, après 72 heures de chauffage, la valeur de l'expression précédente est inférieure au dixième de ce qu'elle est jusqu'à 8 heures.

Il se produit donc, — dès que le coefficient de réaction atteint une valeur voisine de 0,9, — une réaction secondaire qui a pour effet d'augmenter l'acidité des systèmes réagissants. Cette réaction n'est autre que la décomposition de l'aspirine en anhydride acétique et acide salicylsalicylique relatée au commencement de mon mémoire, décomposition qui commence déjà, comme je l'ai dit, vers 50°, quand l'aspirine ne se trouve pas *en présence d'un excès suffisant d'anhydride acétique qui l'empêche de se produire.*

Il est facile de calculer, au moins d'une façon approchée, d'après les résultats obtenus, les coefficients de décomposition que subit l'aspirine dans les systèmes chauffés, au bout de 48 heures et de 72 heures de chauffage. En effet, l'aspirine se décomposant en donnant de l'anhydride acétique, la vitesse de disparition de l'acide salicylique des mélanges est *plus grande* que lorsque cette décomposition ne se produit pas ; or, en supposant que la décomposition de l'aspirine ne se produise pas, le coefficient de réaction serait égal (voir le tableau) à 0,987 : on peut donc admettre qu'après 48 heures et, à plus forte raison, après 72 heures de chauffage, les systèmes ne contiennent plus d'acide salicylique libre.

L'acidité du système, après 48 heures de chauffage, se compose alors ainsi qu'il suit :

1° De celle due à l'acide acétique provenant de la réaction,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} > O = CH^3COOH + C^6H^4 < \begin{matrix} OCOCH^3 \\ COOH \end{matrix}$$

soit $2^{cc},701$ $BaO\frac{N}{10}$;

2° De l'acidité correspondant à l'excès d'anhydride acétique ajouté, soit $0,0163 \times 2 \times 2^{cc},701 = 0^{cc},088$;

3° D'une acidité restante, $5^{cc},813 - 2^{cc},701 - 0^{cc},088 = 3^{cc},024$ et qui, d'après l'équation de décomposition de l'aspirine formée,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} OCOCH^3 \\ COOH \end{matrix} = \frac{1}{2} \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} > O + \frac{1}{2} C^6H^4 < \begin{matrix} OCOC^6H^4OH \\ COOH \end{matrix}$$

Acidité : 1 valence 1 valence $\frac{1}{2}$ valence

se répartit ainsi :

Acidité due à l'aspirine non décomposée..... $(1 - y) \times 2,701$
Acidité due à l'anhydride acétique formé..... $y \times 2,701$
Acidité due à l'acide salicylsalicylique formé.. $\frac{y}{2} \times 2,701$

On a donc :

$$\left[(1-y)+y+\frac{y}{2}\right] \times 2,701 = \left(1+\frac{y}{2}\right) \times 2,701 = 3,024,$$

d'où

$$y = 0,24$$

Un calcul analogue donne, après 72 heures, $y = 0,26$, c'est-à-dire qu'au bout de ce temps la décomposition a atteint sa limite dans les conditions de l'expérience.

Après 72 heures, le système renferme :

Anhydride acétique..... $\frac{0,26}{2} + 0,0155$
Aspirine non décomposée..... $0,74$

Quand la réaction

$$C^6H^4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} > O = C^6H^4 < \begin{matrix} OCOCH^3 \\ COOH \end{matrix} + CH^3COOH$$

se produit seule, le mélange précédent contient au bout du temps t :

Anhydride acétique.....	$1 - x + 0{,}0155$
Aspirine.....	x

La valeur maxima de x, pour laquelle l'aspirine ne se décompose pas, est donnée par l'équation :

$$\frac{1 - x + 0{,}0155}{x} = \frac{\frac{0.26}{2} + 0{,}0155}{0{,}74},$$

d'où : $x = 0{,}85$

Ainsi pour les expériences faites vers 50°,4 *la réaction de l'acide salicylique sur l'anhydride acétique se produit normalement jusqu'à ce que le coefficient de réaction atteigne une valeur voisine de 0,9 :* c'est ce que confirment les résultats consignés sur le dernier tableau.

L'équation (3), dont il a été question précédemment, montre que, — toutes choses égales d'ailleurs, — la valeur de

$$\frac{1}{t} \log \frac{1 + \alpha - x}{(1 - x)(1 + \alpha)}$$

est inversement proportionnelle au volume V.

Afin de vérifier cette conséquence de la théorie des vitesses de réaction, en ce qui concerne les réactions bimoléculaires non limitées, comme celles qui nous occupent ici, on a fait les expériences suivantes :

On a mis, dans deux flacons, deux mélanges identiques composés de :

Solution benzénique d'acide salicylique.....	$9^{cc},970$ à 20°,9
Solution benzénique d'anhydride acétique.....	$5^{cc},004$ à 16°,2

à l'un des flacons on a ajouté $14^{cc},974$ de benzène pur à la température de 20°,9, soit $14^{cc},949$ à 19°,3, température moyenne des mélanges précédents. Après avoir bouché les deux flacons, on les a ensuite chauffés ensemble à 50°,37, respectivement pendant 5 h. 59 m. et 6 h.

On a obtenu les résultats suivants :

TEMPS t (heures)	ACIDITÉ initiale	ACIDITÉ finale	Acidité salicyl.	COEFF. de RÉACT. trouvé	COEFF. de RÉACT. calculé	VOL mol. gr. V (lit.)	VALEUR de α	VALEUR DE $\frac{1}{t}\log\frac{1+\alpha-x}{(1-x)(1+\alpha)}$
5h 98	8cc182	5cc824	2cc700	0.8733	»	57l54	0.0154	0.00719
6.00	8.182	6.111	2.700	0.7670	»	115 30	0.0154	0.00352

Comme on le voit par ces résultats, l'expérience confirme parfaitement les prévisions théoriques.

IV

Conclusion

Il résulte de l'ensemble des expériences précédentes que l'action de l'acide salicylique sur l'anhydride acétique constitue une réaction bimoléculaire non limitée, pourvu qu'on reste toujours dans les conditions de stabilité de l'aspirine formée.

Dans ces conditions, l'équation

$$\log\frac{1+\alpha-x}{(1-x)(1+\alpha)} = 0{,}4343\,\frac{c}{2V}\,\alpha\,t$$

permet de déduire la valeur moyenne de c relative à chacune des séries d'expériences qui ont été faites.

On trouve :

VALEURS DE c	TEMPÉRATURE
5,6.....	14°,3
24,6.....	30°,7
117,0.....	50°,4

Pour les réactions qui se passent à la température ordinaire ou à une température plus élevée on peut, au moins dans les limites assez restreintes, exprimer c par une fraction exponentielle de la température de la forme

$$c = n\,m^{T}$$

n étant une quantité positive et m un nombre plus grand que l'unité.

En considérant d'abord n comme une quantité constante et en adoptant les températures absolues, les trois équations

$$(1) \quad 5,6 = n\,m^{287,4}$$
$$(2) \quad 24,6 = n\,m^{303,8}$$
$$(3) \quad 117,0 = n\,m^{323,5}$$

donnent, en prenant les rapports des équations (2,1), (3,1), (3,2), pour m les valeurs suivantes :

$$m_{(2,1)} = 1,0944$$
$$m_{(3,1)} = 1,0878$$
$$m_{(3,2)} = 1,0824$$

En adoptant pour m la valeur moyenne 1,088, les équations (1), (2), (3) donnent pour n les nombres suivants :

$$n_{(1)} = 1,662 \times 10^{-10}$$
$$n_{(2)} = 1,831 \times 10^{-10}$$
$$n_{(3)} = 1,654 \times 10^{-10}$$

Les valeurs absolues de ces nombres tout en ne différant pas beaucoup les unes des autres montrent que, quand on admet m constant, n n'est pas une fonction linéaire de la température. Représentons donc sa valeur par une fonction de la forme

$$n = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

et déterminons les constantes α, β, γ à l'aide des trois équations :

$$1,662 = \alpha + 287,4\,\beta + 287,4^2\,\gamma$$
$$1,831 = \alpha + 303,8\,\beta + 303,8^2\,\gamma$$
$$1,654 = \alpha + 323,5\,\beta + 323,5^2\,\gamma$$

On trouve ainsi :

$$c = [\,(-47,958 + 0,32623\,T - 0,00053435\,T^2)\,1,088^{\,T}\,]\,10^{-10}.$$

Cette relation permet de calculer la constante de vitesse pour toutes les températures comprises entre 14° et 50°.

MARGUERITE CHAMPEIL.

Questions proposées par la Faculté

I. *Ethers phénoliques.*

II. *Vitesse de réaction en système homogène.*

VU ET APPROUVÉ :

Alger, le 23 mai 1916.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. FICHEUR.

ALGER — TYPOGRAPHIE ADOLPHE JOURDAN — ALGER

ALGER — TYPOGRAPHIE ADOLPHE JOURDAN — ALGER